ÜBER
DEN ERSATZ DER ALKYLE TERTIÄRER AROMATISCHER AMINE DURCH ACYLE UND DURCH NITROSYL.

INAUGURALDISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

VORGELEGT VON

GEORG HENTSCHEL

AUS **GLEIWITZ** (SCHLESIEN).

HALLE a. S.
HOFBUCHDRUCKEREI VON C. A. KAEMMERER & CO.
1909.

Referent: Herr Prof. Dr. Vorländer.

Meinen Eltern!

Herrn Prof. Dr. Vorländer, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, spreche ich für die liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Inhalt.

Einleitung.

I. Einwirkung von Säurechloriden auf tertiäre aromatische Amine.
   a) Benzoylmonomethylanilid.
   b) Kondensation von p-Nitrobenzoylchlorid und Dimethylanilin.
   c) Kondensation von Zimtsäurechlorid und Dimethylanilin.

II. Einwirkung von salpetriger Säure auf tertiäre aromatische Amine.
   a) Dimethylamidobenzophenon.
   b) Tetramethyldiamidobenzophenon.
   c) Dimethylamidobenzaldehyd.
   d) Tetramethylbenzidin.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0166

Einleitung.

Zwei Benzoyldimethylaniline[1]) sind bekannt; das eine sogenannte p-Benzoyldimethylanilin wurde zuerst von O. Doebner[2]) durch Spaltung des Malachitgrüns dargestellt und schmilzt bei 90°—91°. Das andere als α-Benzoyldimethylanilin bezeichnete gewann O. Fischer[3]) durch Erhitzen von Benzoesäure und Dimethylanilin bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd im zugeschmolzenen Rohr. Er stellte diesen Körper auch durch Zusammenschmelzen von Benzoylchlorid, Dimethylanilin und wasserfreiem Chlorzink auf dem Wasserbade dar.[4]) Der Schmelzpunkt des α-Benzoyldimethylanilins liegt nach O. Fischer bei 35°, der Siedepunkt bei 320°—330° unter normalem Druck.

Meine Aufgabe bestand nun zunächst darin, zu untersuchen, in welchen Beziehungen diese beiden benzoylierten Dimethylaniline zu einander stehen. Dabei wurde gefunden, dass der Schmelzpunkt des α-Benzoyldimethylanilins nach wiederholter Fraktionierung im Vakuum bei 58° liegt. Eine physikalische Dimorphie, wie sie bei Benzophenon[5]) oder Tetramethyldiamidobenzophenon[6]) bekannt ist, liegt bei den beiden Benzoyldimethylanilinen nicht vor, denn es gelang nicht, die bei 58° schmelzende α-Verbindung in die bei 90°—91° schmelzende überzuführen.

---

1) Beilstein, Handb. d. org. Chemie, 3. Aufl. III, 183.

2) Annal. d. Chemie, 217, 257.

3) Annal. d. Chemie, 206, 88.

4) Berl. Ber. 12, 791.

5) Zincke, Annal. 159, 377; R. Meyer, Ber. 22, 550; Schaum, Annal. 300, 214.

6) Michler, Moro, Ber. 12, 1168.

Es wurden weitere Versuche angestellt, das Oxim und die Hydrazonverbindung des α-Benzoyldimethylanilins zu gewinnen. Es gelang aber nicht, diese Körper darzustellen, also kann das α Benzoyldimethylanilin kein Keton sein.

Die Verseifung des α-Benzoyldimethylanilins lieferte glatt Benzoesäure und Monomethylanilin. Es folgt daraus, dass die bei 58° schmelzende Verbindung Benzoylmonomethylanilid $C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\OC—C_6H_5\end{matrix}$ ist, mit dem es auch im Schmelzpunkt, Siedepunkt und in der Kristallform vollkommen übereinstimmt. Durch Erhitzen von Benzoylchlorid und Dimethylanilin auf 180°—200° haben auch O. Hess[1]) und Nathanson und P. Müller[2]) das Benzoylmonomethylanilid erhalten. Sie konstatierten bei dieser Kondensation auch die Entwicklung von Chlormethyl.

Nitriert man das α-Benzoyldimethylanilin in schwefelsaurer Lösung mit rauchender Salpetersäure, so entsteht unter Abspaltung einer nitrierten Benzoesäure Tetranitromethylanilin $C_6H_2(NO_2)_3N\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}$, das zuerst von Michler und Salathé[3]) dargestellt worden ist. Dies ist wieder ein Beweis dafür, dass ein Monomethylanilinderivat vorliegt.

Wenn O. Fischer den Schmelzpunkt seines Ketons mit 35° angibt, während ich den Schmelzpunkt bei allen Darstellungsmethoden bei 58°—59° fand, so liegt das zweifellos daran, dass das Präparat, nach welchem O. Fischer den Schmelzpunkt bestimmte, nicht frei von Dimethylanilin und anderen Verunreinigungen war.

In analoger Weise wie mit Benzoylchlorid reagiert Dimethylanilin mit p-Nitrobenzoylchlorid. Bei einer Temperatur von 180° und bei Gegenwart von trocknem Chlorzink entsteht vorwiegend p-Nitrobenzoylmonomethylanilid

1) Ber. 18, 685.
2) Ber. 22, 1877.
3) Ber. 12, 1790.

$C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\OC—C_6H_4\cdot NO_2\end{matrix}$ und nur in sehr geringer Menge p-Nitrobenzoyldimethylanilin $C_6H_4(NO_2)CO\cdot C_6H_4N(CH_3)_2$. Auch bei dieser Kondensation war die Entwicklung von Chlormethyl wahrnehmbar.

Das p-Nitrobenzoyldimethylanilin entsteht sehr leicht bei der Kondensation von Nitrobenzoylanilid $C_6H_5NH\cdot OC\cdot C_6H_4NO_2$, Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid auf die gleiche Weise, wie p-Benzoyldimethylanilin $C_6H_5CO\cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ durch Kondensation von Benzanilid, Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid gewonnen wird.[1])

Das Cinnamoylmonomethylanilid durch Erhitzen von Zimtsäurechlorid und Dimethylanilin zu gewinnen, gelang nicht, da bei höherer Temperatur Zersetzung eintritt.

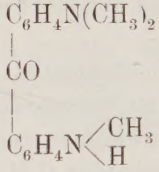
In gleicher Weise wie Dimethylanilin mit Säurechloriden reagieren tertiäre aromatische Amine, die in der para-Stellung besetzt sind, mit salpetriger Säure.

Bischoff, der zuerst salpetrige Säure auf Tetramethyldiamidobenzophenon[2]) und Dimethylamidobenzoesäure[3]) einwirken liess, hat seine Versuche falsch gedeutet. Bei der Nitrosierung von Tetramethyldiamidobenzophenon entsteht nicht, wie er angibt, Nitrosotetramethyldiamidobenzophenon $C_6H_3(NO)N(CH_3)_2CO\cdot C_6H_4N(CH_3)_2$, sondern, wie durch Herzberg und Polonowsky[4]) richtig gestellt worden ist, tritt ein Methyl gegen Nitrosyl aus, und es entsteht das Nitrosamin des Tetramethyldiamidobenzophenons nach der Gleichung

$$\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\|\\CO\\|\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix} + NOOH = \begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\|\\CO\\|\\C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\NO\end{matrix}\end{matrix} + CH_3OH.$$

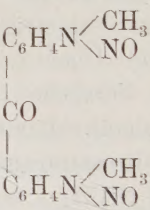
1) Frdl. I, 44.
2) Ber. 21, 2452; Ber. 22, 337.
3) Ber. 24, 3198.
4) Ber. 24, 3198.

Dieser Nitrosokörper wird durch Erwärmen mit Alkohol und konzentrierter Salzsäure oder mit letzterer allein zu Trimethyldiaminobenzophenon



reduziert.

Herzberg und Polonowsky geben weiter an, dass beim Behandeln von Tetramethyldiamidobenzophenon mit überschüssigem Natriumnitrit neben dem Nitrosotrimethyldiamidobenzophenon eine zweite höher schmelzende Verbindung entsteht, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht isolieren lässt. Sie haben diesen Körper nicht näher untersucht. Ich habe nun gefunden, dass dieser Körper Dinitrosodimethyldiamidobenzophenon



ist. Er geht bei der Reduktion mit konzentrierter Salzsäure in Dimethyldiamidobenzophenon $\left(C_6H_4N\langle^{H}_{CH_3}\right)_2CO$ über. Dieser Keton gibt bei der Behandlung mit Natriumamalgan ein gut kristallisierendes Hydrol, das in seinem Verhalten dem Tetramethyldiamidobenzhydrol ähnelt.

Baudisch[1]) findet, dass bei der Nitrosierung von p-Dimethylamidobenzoesäure nicht, wie Bischoff[2]) behauptet, Nitroso-p-dimethylamidobenzoesäure entsteht, sondern Nitroso-p-methylamidobenzoesäure $C_6H_4\left(N\langle^{CH_3}_{NO}\right)COOH$. Bischoff

1) Ber. 39, 342.
2) Ber. 22, 342.

gibt weiter an, dass der von ihm erhaltene Nitrosokörper bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure wieder in p-Dimethylamidobenzoesäure übergeht, während, wie Baudisch nachweist, Monomethylamidobenzoesäure sich bildet.

Bei der Nitrosierung von p-Dimethylamidobenzophenon, Sm. P. 90°—91°, kam ich zu demselben Resultat wie Baudisch und Herzberg und Polonowsky; auch hier wird ein Methyl durch das Nitrosyl ersetzt, und es entsteht Nitrosomethylamidobenzophenon $C_6H_5CO\cdot C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\NO\end{matrix}$ das durch Reduktion mit konzentrierter Salzsäure in Methylamidobenzophenon $C_6H_5CO\cdot C_6H_4N\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}$ übergeht.

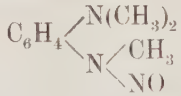
In anderer Weise reagiert nach meinen Versuchen p-Dimethylamidobenzaldehyd mit salpetriger Säure; diese wirkt hier nitrierend unter Bildung von $C_6H_3(NO_2)N(CH_3)_2$ CHO. Auch bei der Nitrosierung von Tetramethylbenzidin entsteht keine Nitrosoverbindung, sondern die salpetrige Säure verwandelt das Tetramethylbenzidin zunächst in Dinitrotetramethylbenzidin, Sm. P. 188°, wie schon Michler[1]) nachgewiesen hat. Erst überschüssige salpetrige Säure wirkt auf diese Dinitroverbindung nitrosierend ein.

Tetramethyldiamidodiphenylmethan gibt nach Herzberg und Polonowsky[2]) mit salpetriger Säure direkt p-Nitrodimethylanilin, Sm. P. 163°. Denselben Körper neben Nitrodimethylaminobenzoesäure, Sm. P. 222°—223°, findet Baudisch[3]) bei der Nitrosierung von Dimethylamidobenzoesäure als Nebenprodukte.

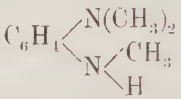
Es scheint also, dass die Nitrosierung leichter verläuft, je mehr Sauerstoff die Gruppe enthält, die zur Dimethylamidogruppe sich in Para-Stellung befindet. Bei Tetramethyldiamidobenzophenon und Dimethylamidobenzophenon entstehen nur Nitrosamine, bei Dimethylamidobenzoesäure entstehen

1) Michler, Pattinson, Ber. 14, 2164; Dieselben, Ber. 17, 118.
2) Ber. 24, 3200.
3) Ber. 39, 4294.

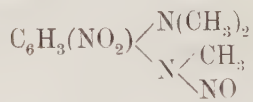
gleichzeitig zwei Nitroverbindungen; bei der Nitrosierung von Dimethylamidobenzaldehyd, Tetramethyldiamidodiphenylmethan und Tetramethylbenzidin bilden sich nur Nitroverbindungen. Im Widerspruch dazu stände allerdings das Tetramethyl-p-phenylendiamin, aus dem Wurster und Schobig[1]) bei der Nitrosierung das Nitrosamin des Trimethyl-p-Phenylendiamin



erhalten, das bei der Reduktion in Trimethyl-p-phenylendiamin



übergeht. Aber auch hier wirkt die salpetrige Säure zum Teil nitrierend ein, indem als Nebenprodukt Nitronitrosotrimethyl-p-phenylendiamin



entsteht.

Eine Reihe von Versuchen wurde angestellt, um C-Benzoylnaphtylamin zu gewinnen. Ich liess Benzoylchlorid auf Naphtylphtalimid $C_{10}H_7N\begin{matrix}OC\\OC\end{matrix}C_6H_4$, Naphtylsuccinimid $C_{10}H_7N\begin{matrix}OC\\OC\end{matrix}C_2H_4$, Benzylidennaphtylamin $C_{10}H_7N{=}HC\cdot C_6H_5$ bei Gegenwart von trockenem Chlorzink oder Chloraluminium einwirken, um dann durch Verseifung den gesuchten Körper zu erhalten. Aber sämtliche Versuche führten zu keinem Resultat. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf α Nitronaphtalin trat unter Entwicklung von Stickoxyden Zersetzung ein.

1) Ber. 12, 1809.

I.

Über die Einwirkung von Säurechloriden auf tertiäre aromatische Amine.

Darstellung von „*a-Benzoyldimethylanilin*“ nach O. Fischer.[1])

1. Man erhitzt 10 gr Benzoesäure, 10 gr Dimethylanilin und 10 gr Phosphorpentoxyd 6 Stunden im Bombenrohr auf 180°—200°. Den Bombeninhalt schüttelt man darauf mit Äther aus und wäscht den ätherischen Auszug mit verdünnter Kalilauge. Nach dem Trocknen des Äthers mit entwässertem Glaubersalz destilliert man den Äther ab und unterwirft das zurückbleibende braune Öl der fraktionierten Destillation bei normalem Druck, wobei bei einer Temperatur von 320°—330° ein gelbes Öl übergeht. Dieses Öl hat bei einem Druck von 15 mm den Siedepunkt 170°—180°.

Auf bequemere Weise lässt sich dieses gelbe Öl folgendermassen gewinnen. 100 gr Benzoesäure, 100 gr Dimethylanilin, 100 gr Phosphorpentoxyd werden 15 Stunden im Ölbade auf 180°—200° erhitzt. Das Entweichen irgendwelcher brennbaren Gase konnte nicht beobachtet werden. Nach dem Erkalten schüttelt man das Produkt mit Äther und Kalilauge aus und behandelt weiter wie oben.

Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben 107 gr Rohöl, das unter vermindertem Druck destilliert folgende Daten lieferte:

Aussen-temperatur	Innen-temperatur	Druck in mm	Destillat
160°—170°	120°	20—30	49 gr Dimethylanilin
170°—220°	120°—180°	20	1 gr Zwischenlauf
220°—240°	180°—200°	15	17 gr gelbes Öl
			45 gr Rückstand

Das gelbe Öl blieb auch nach eintägigem Stehen flüssig. Eine zweite Vakuumdestillation lieferte folgende Zahlen:

1) Annal. 206, 88.

Aussen-temperatur	Innen-temperatur	Druck in mm	Destillat
200°—210°	170°—180°	14	geringe Mengen Dimethylanilin
210°—220°	180°—190°	14	13 gr gelbes Öl
2 gr brauner, öliger Rückstand.			

Das gelbe Öl enthielt noch immer Spuren von Dimethylanilin. Als es aus der Vorlage in ein anderes Gefäss gegossen wurde, begann es sofort zu kristallisieren und zeigte den unscharfen Schmelzpunkt 40°—55°. Das Produkt kristallisiert aus Petroläther in scheinbar rhombischen Prismen und hat den Schmelzpunkt 58°—59°.

Eine zweite Darstellungsmethode des α-Benzoyldimethylanilins nach O. Fischer[1]) ist folgende. 15 gr Benzoylchlorid, 25 gr Dimethylanilin und 8 gr wasserfreies Chlorzink werden 6 Stunden auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Umschütteln erhitzt. Man kocht das Produkt, das zum grössten Teil aus Malachitgrün besteht, mit Wasser aus und schüttelt den erkalteten wässrigen Auszug mit Äther. Die weitere Behandlung ist dieselbe wie oben. Bei der Destillation geht zuerst Dimethylanilin über; bei 15 mm Druck, 210°—220° Aussentemperatur, 180°—190° Innentemperatur erhält man ein gelbes Öl, das bald erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther schmilzt der Körper bei 58°—59°.

Eine bequemere Art, diese bei 58°—59° schmelzende Verbindung darzustellen, stammt von O. Doebner und E. John.

Man erhitzt 20 gr Benzoylchlorid, 20 gr Dimethylanilin 3 Stunden unter zeitweiligem Zusatz von etwas wasserfreiem Chlorzink oder Cloraluminium im Ölbade auf 180°. Das dunkelbraun, zuweilen grün gefärbte Produkt kocht man dann mit Kalilauge kurz auf und äthert nach dem Erkalten aus. Nach dem Trocknen mittels Glaubersalz und Verdunsten des Äthers wird der Rückstand, ein braun gefärbtes Öl, unter

1) Ber. 12, 791.

vermindertem Druck fraktioniert. Das Gewicht des Rohöls betrug 28 gr.

Aussen-temperatur	Innen-temperatur	Druck in mm	Destillat
150°	110°—120°	13	4—5 gr Dimethylanilin
150°—210°	120°—180°	13	Zwischenlauf
210°—220°	180°—190°	13	15 gr gelbes Öl
6 gr brauner Rückstand			

Das gelbe Öl erstarrt sofort beim Impfen mit dem bei 58°—59° schmelzenden Körper und hat nach dem Umkristallisieren aus Petroläther den gleichen Schmelzpunkt.

2. Alle nach diesen Methoden gewonnenen Körper zeigen bei der Verseifung das gleiche Verhalten. Man kocht eine Lösung von 5 gr Benzoylmethylanilid in 35 ccm Weingeist mit 15 gr Ätzkali in 30 ccm Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Die alkalische Lösung wird darauf mit Äther ausgeschüttelt. Nach der Trennung der beiden Schichten säuert man die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure an und nimmt die in Freiheit gesetzte Benzoesäure in Äther auf. Der Äther wird abgedunstet, dabei bleibt Benzoesäure zurück, die mittels Alkohol und Schwefelsäure (Benzoesäureäthylester) indentifiziert wird. Der von der alkalischen Flüssigkeit getrennte ätherische Auszug hinterlässt nach dem Abdunsten des Äthers ein braunes Öl. Die Lösung desselben in konzentrierter Salzsäure versetzt man unter Eiskühlung mit Natriumnitritlösung, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wird. Die ätherische Lösung des hierbei abgeschiedenen braunen Öles wäscht man darauf wiederholt mit Sodalösung zur Entfernung freier salpetriger Säure und zum Schluss mit Wasser. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt ein gelbes Öl zurück, das den charakteristischen Geruch des Nitrosomonomethylanilins hat und mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermannsche Reaktion zeigt. Die Verseifung hat also Benzoesäure und Monomethylanilin ergeben; Dimethyl-

anilin konnte in der alkalischen Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden.

Auch das bei der Vakuumdestillation zurückgebliebene dickflüssige Öl spaltete ich mit Kalilauge. Auch hier konnte nur Monomethylanilin nachgewiesen werden neben geringen Mengen von Dimethylamidobenzophenon, Sm. P. 90°—91°, das ich als solches durch die später beschriebene Nitrosoverbindung nachwies.

3. Nitrierung. 30 gr der bei 58°—59° schmelzenden Benzoylverbindung werden in 70 gr konzentrierter Schwefelsäure gelöst. In das kalte Gemisch trägt man dann unter guter Kühlung mit Eiswasser allmählich 75 gr rauchende Salpetersäure von spec. Gew. 1,5 ein. Das Gemisch wird dann im Wasserbade unter häufigem Umschütteln 3 Stunden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein gelbes Öl abscheidet, das sofort oder nach einiger Zeit erstarrt. Nach dem Filtrieren verreibt man das Produkt in einer Reibschale wiederholt mit verdünnter Sodalösung. Dabei geht die entstandene Nitrobenzoesäure in Lösung. Der Rückstand wird abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Der Nitrokörper kristallisiert in fast farblosen, rhombischen Prismen, die bei 127° schmelzen.

0,122 gr gaben mit CuO verbrannt bei 20° und 757 mm Druck 26,5 ccm Stickstoff.

Gef.	Ber. auf $C_6H_2(NO_2)_3N\langle^{CH_3}_{NO_2}$
N	N
24,58 %	24,4 %

Mit Tetranitromonomethylanilin ist der gefundene Körper auch im Schmelzpunkt identisch, sowie im Verhalten zu alkoholischem Ammoniak, welches das Tetranitromethylanilin in Pikramid[1]) überführt.

1) Romburgh, Rec. d. trav. chim. 8, 215.

4. Nitrosierung. Bischoff[1]) will aus dem nach O. Fischer dargestellten α-Benzoyldimethylanilin durch Behandeln mit Natriumnitrit Nitrosodimethylamidobenzophenon gewonnen haben. Er erhält diesen Nitrosokörper als ein rötlich gelbes Öl, das die Liebermannsche Reaktion gab. Ich wiederholte den Versuch nach Bischoffs Angaben, kam aber zu dem Resultat, dass eine Nitrosierung nicht eintritt, sondern dass bei der Nitrosierung das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen wird.

Kondensation von p-Nitrobenzoylchlorid und Dimethylanilin.

1. Man erwärmt 3 gr p-Nitrobenzoylchlorid und 2 gr Dimethylanilin mit 1 gr trocknem Chlorzink 2 Stunden auf dem Wasserbade. Das Kondensationsprodukt wird darauf ausgeäthert und der Äther verdunstet. Den Rückstand behandelt man mit Sodalösung, um die entstandene p-Nitrobenzoesäure zu entfernen, filtriert ab und kristallisiert aus Benzol um. Der Körper kristallisiert in hellgelben Nadeln, Schmelzpunkt 180°—184°. Er ist unlöslich in Salzsäure, Sodalösung und Kalilauge, geht aber bei längerem Kochen mit letzteren in Lösung. Aus dieser Lösung fällt beim Ansäuern p-Nitrobenzoesäure aus. Es zeigte sich, dass der bei 180°—184° schmelzende Körper p-Nitrobenzoesäureanhydrid ist.

2. 3 gr Nitrobenzoylchlorid und 15 gr Dimethylanilin werden 3 Stunden im Ölbade unter zeitweiligem Zusatz von trocknem Chlorzink (insgesamt 2 gr) auf 180° erhitzt. Während der Kondensation entwickelt sich ein Gas, das mit grün gesäumter Flamme brennt, also Chlormethyl ist. Nach Entfernung des überschüssigen Dimethylanilins mit Wasserdampf wird der Kolbeninhalt mit Salzsäure schwach angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterlässt nach dem Verdunsten ein rotes Öl, das beim Reiben erstarrt. Die feste Masse verreibt man dann zur Entfernung von nicht angegriffener p-Nitrobenzoesäure wiederholt mit Sodalösung und filtriert ab. Durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol isolierte ich zwei

1) Ber. 22, 339.

kristallinische Körper. Der schwerer lösliche kristallisiert in goldgelben Prismen, schmilzt bei 205° und ist identisch mit dem später beschriebenen, auf andere Weise dargestellten p-Nitrobenzoyldimethylanilin $C_6H_4(NO_2)CO \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$.

Der zweite, leichter in Alkohol lösliche Körper kristallisiert in weissen Prismen, Schmelzpunkt 109°—110°. Er erwies sich als identisch mit dem auf folgende Art leicht zu erhaltenden p-Nitrobenzoylmonomethylanilid.

3. 3,5 gr p-Nitrobenzoylchlorid werden in einem Kolben mit 4 gr Monomethylanilin versetzt. Hierbei tritt unter Selbsterwärmung eine lebhafte Reaktion ein. Nach dem Nachlassen der Selbsterwärmung erhitzt man noch eine Stunde auf dem Wasserbade. Die erstarrte Masse wird hierauf mit heissem Wasser und etwas verdünnter Salzsäure behandelt, um das bei der Kondensation entstandene salzsaure Monomethylanilin sowie unverändert gebliebenes Monomethylanilin in Lösung zu bringen.

Den Rückstand kristallisiert man nach dem Filtrieren aus Weingeist um. Die Ausbeute ist quantitativ. Das Nitrobenzoylmonomethylanilid kristallisiert in farblosen Prismen; Schmelzpunkt 109°—110°. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

I. 0,1526 gr gaben mit CuO verbrannt bei 14° und 750 mm Druck 14,42 ccm Stickstoff.

II. 0,1202 gr gaben mit CuO verbrannt bei 17° und 754 mm Druck 11,6 ccm Stickstoff.

0,136 gr gaben mit CuO verbrannt 0,3258 gr CO_2 und 0,0546 gr H_2O.

Gef.	Ber. auf $C_6H_5N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown OC \cdot C_6H_4 \cdot NO_2\end{matrix}$
N	N
I. 10,90%	10,9%
II. 11,06%	
C	C
65,33%	65,5%
H	H
4,46%	4,7%

4. Verseifung. Man kocht 2 gr Nitrobenzoylmonomethylanilid mit alkoholischer Kalilauge 2 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler. Die Flüssigkeit wird dann mit Salzsäure sauer gemacht und von der ausgefällten p-Nitrobenzoesäure, Sm. P. 239°, abfiltriert. Das Filtrat wird unter Kühlung mit Natriumnitritlösung versetzt, bis Jodkaliumstärkepapier sich dauernd bläut. In der schon bei der Verseifung des Benzoylmonomethylanilids beschriebenen Weise konnte ich Nitrosomonomethylanilin nachweisen; die vom Äther getrennte Flüssigkeit gab mit Äther und Kalilauge geschüttelt keine Grünfärbung, also war kein Dimethylanilin vorhanden.

Die Verseifung von p-Nitrobenzoylmonomethylanilid lieferte also p. Nitrobenzoesäure und Monomethylanilin.

Amidobenzoylmethylanilid.

$$C_6H_5N\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown OC\cdot C_6H_4\cdot NH_2\end{matrix}$$

Der aus Dimethylanilin sowie der aus Monomethylanilin durch Einwirkung von Nitrobenzoylchlorid entstandene Nitrokörper liefert bei der Reduktion das gleiche Amin.

In eine Lösung von 3 gr Nitrobenzoylmonomethylanilid in 15 ccm Alkohol trägt man 4 gr granuliertes Zinn und allmählich 18 gr konzentrierte Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 ein. Nachdem das Gemisch noch eine Stunde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt worden ist, wobei völlige Lösung eintreten muss, wird mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und von dem abgeschiedenen Amin abfiltriert. Zur Entfernung der öligen Beimengungen löst man das Amin nochmals in Salzsäure und schüttelt die salzsaure Lösung mit Äther aus. Durch Natronlauge fällt man das Amin wieder aus. Es erscheint aus Benzol in kleinen Kristallen und schmilzt bei 161°. Es ist leicht löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Benzol, sehr schwer in Petroläther.

0,119 gr gaben mit CuO verbrannt bei 18° und 758 ccm Druck 13,2 ccm Stickstoff.

Gef.	Ber.
N	N
12,71 %	12,39 %.

Acetylaminobenzoylmethylanilid.

$$C_6H_5N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown OC \cdot C_6H_4NH \cdot C_2H_3O\end{matrix}$$

Man gibt zu der Lösung von 2 gr Aminobenzoylmonomethylanilid in 1 gr Essigsäureanhydrid starke Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion und erwärmt unter Schütteln kurze Zeit gelinde.

Beim Abkühlen scheidet sich ein weisser, kristallinischer Körper aus, der abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert wird. Das Acetylaminobenzoylmonomethylanilid kristallisiert in weissen, glänzenden Blättchen und schmilzt bei 107°.

0,1161 gr gaben mit CuO verbrannt bei 21° und 754 mm Druck 10,5 ccm Stickstoff.

Gef.	Ber.
N	N
10,13 %	10,44 %.

Benzoylaminobenzoylmethylanilid.

$$C_6H_5N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown OC \cdot C_6H_4NH \cdot C_7H_5O\end{matrix}$$

Man erwärmt die Lösung von 2 gr Aminobenzoylmonomethylanilid in 2 gr Benzoylchlorid mit überschüssiger starker Kalilauge gelinde unter Schütteln einige Zeit über freier Flamme. Es scheidet sich dabei ein weisser, flockiger Körper aus, der sich aus Weingeist mit wenig Tierkohle umkristallisieren lässt.

Das Benzoylaminobenzoylmonomethylanilid kristallisiert in kleinen, weissen Blättchen, Schmelzpunkt 206°—207°.

0,1514 gr gaben mit CuO verbrannt bei 25° und 758 mm Druck 12 ccm N.

Gef.	Ber.
N	N
8,77 %	8,48 %.

Es wurde auch ein Versuch gemacht, den Azokörper des Aminobenzoylmonomethylanilids darzustellen, und zwar durch Einwirkung von ammoniakalischer Kupferoxydulsalzlösung[1]) auf das diazotierte Aminobenzoylmonomethylanilid. Der entstandene Körper konnte aber nicht in kristallinischem Zustande erhalten werden.

p-Nitrobenzoyldimethylanilin.

$C_6H_4(NO_2)CO \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$.

Dieser Körper, den ich in geringer Menge bei der Kondensation von p-Nitrobenzoylchlorid und Dimethylanilin erhielt, lässt sich in beliebiger Menge darstellen, und zwar aus Nitrobenzanilid und Dimethylanilin bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid.

Die Gleichung, nach welcher die Reaktion verläuft, ist folgende:

$$C_6H_4(NO_2)CO \cdot HN \cdot C_6H_5 + C_6H_5N(CH_3)_2 = C_6H_4(NO_2)CO \cdot C_6H_4N(CH_3)_2 + C_6N_5NH_2.$$

1. Nitrobenzanilid. Leo[2]) stellte diesen Körper durch mehrstündiges Erhitzen von p-Nitrobenzoesäure und Anilin auf 250° dar. Bequemer erhält man ihn aus p-Nitrobenzoylchlorid und Anilin. Man erwärmt eine Stunde auf dem Wasserbade, zerkleinert dann die erstarrte Masse und behandelt sie mit heissem Wasser und etwas Salzsäure. Der Rückstand wird aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 204°.

2. 7 gr Nitrobenzanilid, 14 gr frisch destilliertes Dimethylanilin werden unter Kühlung allmählich mit 5 gr frischbereitetem Phosphoroxychlorid versetzt. Das Gemisch erwärmt man darauf vorsichtig auf dem Wasserbade. Bis zur Beendung der Reaktion ist das Wasserbad 7 Stunden in lebhaftem Sieden zu erhalten, während des Erhitzens ist öfters umzuschütteln. Das ölige, braungelb gefärbte Reaktionsprodukt wird dann mit verdünnter Salzsäure kurze Zeit auf dem

1) D. Vorländer u. F. Meyer, Annal. 320, 126.
2) Kekulé, Lehrb. d. org. Chemie 3, 552.

Drahtnetz erhitzt. Dabei scheidet sich ein gelber Körper aus, der aus einem Gemisch von p-Nitrobenzoyldimethylanilin und unverändert gebliebenem p-Nitrobenzanilid besteht. Um beide Körper zu trennen, wird die abfiltrierte Masse mit verdünnter Salzsäure erwärmt und von dem Ungelösten abfiltriert. Auf dem Filter bleibt das Nitrobenzanilid zurück, das zu neuen Versuchen verwendet werden kann. Aus der abfiltrierten salzsauren Lösung fällt das Nitrobenzoyldimethylanilin bei Zusatz von Alkalien aus. Man filtriert ab und kristallisiert aus Alkohol um. Das p-Nitrobenzoyldimethylanilin kristallisiert in goldgelben, glänzenden Prismen und schmilzt bei 205°. Es ist schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Alkohol oder Äther, leicht löslich in Benzol. Es hat nur noch schwach aminische Eigenschaften, löst sich in Säuren und wird daraus schon beim Verdünnen mit viel Wasser wieder ausgefällt. Die Ausbeute bei dem angegebenen Verfahren beträgt 60% der Theorie.

I. 0,0882 gr gaben mit CuO verbrannt bei 17° und 758 mm Druck 8,2 ccm Stickstoff.

II. 0,0916 gr gaben mit CuO verbrannt 0,2222 gr CO_2 und 0,041 gr H_2O.

III. 0,1112 gr gaben mit CuO verbrannt 0,2704 gr CO_2 und 0,051 gr H_2O.

Gef.	Ber.
N	N
I. 10,71%	10,37%
C	C
II. 66,15%	66,66%
III. 66,32%	
H	H
II. 4,97%	5,15%
III. 5,09%.	

Das p-Nitrobenzoyldimethylanilin ist gegen Verseifungsmittel sehr beständig. Nach zweistündigem Kochen mit Kalilauge war keine Veränderung eingetreten.

p-Aminobenzoyldimethylanilin.

$C_6H_4(NH_2)CO \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$.

Man versetzt 3 gr Nitrobenzoyldimethylanilin allmählich mit 9 gr Zinnchlorür und 20 gr konzentrierter Salzsäure (spec. Gew. 1,19). Nach dem Eintragen der Salzsäure wird noch eine Stunde gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Unter Kühlung macht man dann mit Natronlauge stark alkalisch und saugt das abgeschiedene Amin ab. Dann löst man nochmals in Salzsäure, schüttelt mit Äther aus und fällt mit Natronlauge das Amin wieder aus. Es kristallisiert aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle in farblosen Prismen, die bei 150° sintern und bei 154° schmelzen. Das Amin ist löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther.

0,1496 gr gaben mit CuO verbrannt bei 17° und 760 mm Druck 14,6 ccm Stickstoff.

Gef.	Ber.
N	N
11,28%	11,62%.

Verwendet man bei der Reduktion des p-Nitrobenzoyldimethylanilins überschüssiges Zinchlorür, so erhält man ein Gemisch von Aminobenzoyldimethylanilin und unsymmetrischem Dimethyldiamidobenzhydrol $C_6H_4(NH_2)CH(OH) \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$, Sm. P. 165°; letzteres ist zuerst von Albrecht[1]) durch Reduktion von p-Nitrodimethylaminobenzhydrol $C_6H_4(NO_2)CH(OH) \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ mittels Zinkstaub und Eisessig erhalten worden, es löst sich in Eisessig mit blauer Farbe.

Acetylaminobenzoyldimethylanilin.

$C_6H_4NH(C_2H_3O)CO \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$.

Eine Lösung von 2 gr p-Aminobenzoyldimethylanilin in 2 gr Essigsäureanhydrid wird nach Zusatz von starker, überschüssiger Kalilauge über freier Flamme unter Schütteln erwärmt. Dabei fällt ein weisser Niederschlag aus, den man

1) Ber. 21, 3295.

abfiltriert und aus Weingeist umkristallisiert. Die Acetylverbindung kristallisiert in weissen Nadeln und schmilzt bei 185°—186°.

0,1301 gr gaben mit CuO verbrannt bei 27° und 752 mm 12,1 ccm Stickstoff.

Gef.	Ber.
N	N
10,10%	9,93%.

Benzoylaminobenzoyldimethylanilin.

$C_6H_4NH(C_7H_5O)\cdot CO\cdot C_6H_4N(CH_3)_2$.

Eine Lösung von 2 gr Aminobenzoyldimethylanilin in 2 gr Benzoylchlorid versetzt man mit starker Kalilauge und erwärmt unter Schütteln kurze Zeit gelinde. Dabei scheidet sich ein flockiger Körper ab, den man abfiltriert und aus Weingeist umkristallisiert. Der Benzoylkörper kristallisiert in farblosen Nadeln und schmilzt bei 181°—182°.

0,1434 gr gaben mit CuO verbrannt bei 14° und 750 mm Druck 9,8 ccm Stickstoff.

Gef.	Ber.
N	N
7,89%	8,13%

Kondensation von Zimtsäurechlorid und Dimethylanilin.

1. Man erhitzt 3 gr Zimtsäurechlorid mit 7 gr Dimethylanilin im Ölbade auf 150° unter Zusatz von 1 gr trocknem Chlorzink. Dabei tritt eine lebhafte Reaktion unter Entwicklung von Chlormethyl ein. Ein kristallinischer Körper konnte nicht isoliert werden. Bei Anwendung von Dimethylanilin im Überschuss entsteht ein gelbrotes, harziges Produkt.

2. Man schmilzt 3 gr Zimtsäurechlorid mit 2 gr salzsaurem Dimethylanilin auf dem Wasserbade zusammen. Nach einer halben Stunde wird das Gemisch noch 1—2 Stunden im Ölbade auf 150° erhitzt. Den Kolbeninhalt versetzt man nach dem Erkalten mit Kalilauge, wobei sich eine Ölschicht

an der Oberfläche bildet. Die Flüssigkeit wird darauf mit viel Äther ausgeschüttelt. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der ätherischen Lösung ein weiser Körper aus, welcher aus Alkohol in weissen Nadeln kristallisiert und bei 134° schmilzt. Er enthält keinen Stickstoff, ist unlöslich in Salzsäure, Soda und kalter Kalilauge. Beim Kochen mit Kalilauge tritt nach einiger Zeit Lösung ein, aus der beim Ansäuern mit Salzsäure Zimtsäure ausfällt. Dieser bei 134° schmelzende Körper ist Zimtsäureanhydrid.

3. Zimtsäuremonomethylanilid.

$$C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown OC\cdot CH=CH\cdot C_6H_5\end{matrix}.$$

3 gr Zimtsäurechlorid und 4 gr Monomethylanilin werden in einem Kolben zusammengeschüttelt. Dabei geht unter Selbsterwärmung eine lebhafte Reaktion vor sich, die man durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Das Reaktionsgemisch wird hierauf mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Den Äther wäscht man einige Male mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des freien Monomethylanilins und lässt ihn an der Luft verdunsten. Es bleibt ein öliger Körper zurück, der beim Reiben erstarrt. Aus Ligroin mit etwas Tierkohle kristallisiert das Zimtsäuremonomethylanilid in grossen, weissen Prismen; Sm. P. 72°—73°. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroin.

0,1499 gr gaben mit CuO verbrannt bei 23° und 758 mm Druck 8,5 ccm Stickstoff.

Gef.	Ber.
N	N
6,34 %	5,91 %.

Das Zimtsäuremonomethylanilid zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali glatt in Zimtsäure und Monomethylanilin; letzteres wurde, wie oben beschrieben, als Nitrosomonomethylanilin nachgewiesen.

Dibromid des Zimtsäuremonomethylanilids.

$$C_6H_5N\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ OC\cdot CHBr—CHBr\cdot C_6H_5\end{matrix}\right.$$

Man versetzt die Lösung von 2 gr Zimtsäuremonomethylanilid in Chloroform mit einer Lösung von Brom in Chloroform, bis die Bromfärbung nicht mehr verschwindet. Das Chloroform verdunstet man darauf an der Luft und behandelt den Rückstand zur Entfernung des überschüssigen Broms wiederholt mit Sodalösung. Der Rückstand wird abfiltriert und aus Weingeist umkristallisiert. Das Dibromid kristallisiert in grossen weissen Blättchen, sintert bei 140° und schmilzt bei 145°. Es ist löslich in Alkohol und Äther.

0,175 gr gaben bei der Brombestimmung nach Carius 0,165 gr Ag Br.

Gef.	Ber.
Br.	Br.
40,11 %	40,30 %.

Ein Versuch, analog dem Nitrobenzoyldimethylanilin, durch Kondensation von Zimtsäureanilid, Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid das Cinnamoyldimethylanilin $C_6H_5\cdot CH=CH\cdot CO\cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ zu erhalten, führte nur zu öligen Körpern.

In gleicher Weise wie das Dimethylanilin reagieren auch andere tertiäre aromatische Amine mit Benzoylchlorid unter Entwicklung von Chlormethyl. Dimethylamidobenzophenon $C_6H_5CO\cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ mit Benzoylchlorid und Chlorzink im Ölbade auf 190° erhitzt, lieferte das Benzoylderivat des Monomethylamidobenzophenons: $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4N\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ C_7H_5O.\end{matrix}\right.$

Der auf diese Art erhaltene Benzoylkörper hat einen weit tieferen Schmelzpunkt als der aus dem Amin $C_6H_5CO\cdot C_6H_4N\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ H\end{matrix}\right.$ direkt dargestellte. Er enthielt viel Verunreinigungen, die sich auch durch häufiges Umkristallisieren nicht ganz entfernen liessen. Nach fünfmaligem Umkristallisieren schmolz er bei 90°—95°, während der reine Benzoylkörper bei 105° schmilzt.

Zu dem gleichen Resultat kam ich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Tetramethyldiamidobenzophenon. Auch hier war die Entwicklung von Chlormethyl zu beobachten. Der entstandene Benzoylkörper schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren tiefer als der aus Dimethyldiamidobenzophenon entstandene.

II.

Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf tertiäre aromatische Amine.

Nitrosomethylamidobenzophenon.

$$C_6H_5CO \cdot C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\NO\end{matrix}$$

1. Darstellung aus Dimethylamidobenzophenon.

Das Dimethylamidobenzophenon, das zuerst von O. Doebner[1]) durch Spaltung von Malachitgrün mittels konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr gewonnen worden ist, wurde nach folgender Patentvorschrift[2]) dargestellt.

In ein Gemisch von 10 gr Benzanilid und 20 gr reinem Dimethylanilin trägt man 10 gr frisch destilliertes Phosphoroxychlorid langsam unter Kühlung ein. Der Kolben wird hierauf mit einem Steigrohr versehen und allmählich im Wasserbade erhitzt. Nach 3—4 Stunden ist die Reaktion beendet. Man kocht das braune, ölige Produkt dann mit verdünnter Salzsäure und versetzt mit viel Wasser. Unter Selbsterwärmung beginnt eine Kristallausscheidung, die man dadurch vermehrt, dass man die überschüssige Säure durch Natronlauge abstumpft. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Weingeist umkristallisiert. Sm. P. 90°—91°.

---

1) Annal. 217, 257.

2) Höchster Farbw. D. R. P. 41751, Frdl. I, 44.

Die Lösung von 2 gr Dimethylamidobenzophenon in 15 g Salzsäure (spec. Gew. 1,19) wird unter Kühlung mit Eiswasser solange mit Natriumnitritlösung tropfenweise versetzt, bis sie Jodkaliumstärkepapier bläut. Dabei scheidet sich ein weisser Niederschlag aus. Nach zweistündigem Stehen wird das Nitrosamin abfiltriert und aus Weingeist umkristallisiert. Es zeigte die Liebermannsche Reaktion.

Das Nitrosomethylamidobenzophenon kristallisiert in weissen, glänzenden Blättchen und schmilzt bei 116°. Es ist löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

I. 0,1138 gr gaben mit CuO verbrannt bei 19° und 754 mm Druck 11,2 ccm Stickstoff.

II. 0,121 gr gaben mit CuO verbrannt bei 27° und 752 mm Druck 12,1 ccm Stickstoff.

III. 0,1129 gr gaben mit CuO verbrannt bei 25° und 756 mm Druck 12,0 ccm Stickstoff.

IV. 0,1548 gr gaben mit CuO verbrannt 0,3961 gr CO_2 und 0,0722 gr H_2O.

Gef.	Ber.
N	N
I. 11,17%	11,66%
II. 11,78%	
III. 11,73%	
C	C
IV. 69,78%	70,00%
H	H
5,18%	5,00%.

2. Darstellung aus p-Benzoylanilin.

Das p-Benzoylanilin wurde nach der Vorschrift von O. Doebner[1]) bereitet. 75 gr Phtalanil, 50 gr Benzoylchlorid werden 12 Stunden im Ölbad auf 180° erhitzt unter zeitweiligem Zusatz von etwas wasserfreiem Chlorzink. Das so entstandene Benzoylphtalanil kocht man nach dem Umkristallisieren aus Eisessig mit alkoholischem Kali 3 Stunden

1) Annal. 210, 268.

am Rückflusskühler und kristallisiert das gebildete Benzoylanilin nach dem Abdestillieren des Alkohols aus Weingeist um. Sm. P. 124°.

11 gr Benzoylanilin, 8 gr Jodmethyl, 30 ccm Methylalkohol werden im Autoklaven 3 Stunden im Wasserbade auf 60°—70° erhitzt. Nach dem Erkalten dunstet man den Methylalkohol an der Luft ab und schüttelt den Rückstand, ein rotes, zähflüssiges Öl, mit Äther und Kalilauge. Die ätherische Lösung wird hierauf zur Entfernung des Jodes mit Natriumthiosulfatlösung und schliesslich mit Salzsäure ausgeschüttelt. In diese salzsaure, vom Äther getrennte Flüssigkeit lässt man nun unter Kühlung mit Eiswasser eine Natriumnitritlösung tropfenweise zufliessen, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wird. Nach zweistündigem Stehen saugt man den enstandenen Niederschlag ab und wäscht auf dem Filter wiederholt mit Sodalösung und schliesslich mit Wasser. Der Körper kristallisiert aus Weingeist in weissen, glänzenden Blättchen, schmilzt bei 116°, zeigt die Liebermannsche Reaktion und erwies sich als identisch mit dem Nitrosokörper, der durch Nitrosieren von Dimethylamidobenzophenon erhalten wird. Die Ausbeute betrug 4 gr.

Zu dem eben angegebenen Verfahren ist noch folgendes zu bemerken. Erhitzt man das p-Benzoylanilin und Jodmethyl auf 80°—100° im Autoklaven, so entsteht fast nur Dimethylamidobenzophenonjodmethylat. Es sind also zur Bildung dieses Körpers nicht 3 Moleküle Jodmethyl nötig,[1]) da der Methylalkohol bei höherer Temperatur mit dem freigewordenen Jodwasserstoff methylierend wirkt.

Monomethylamidobenzophenon.

$$C_6H_5CO \cdot C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\H.\end{matrix}$$

Man löst 2 gr Nitrosomethylamidobenzophenon in 20 ccm Toluol und erhitzt die Lösung am Rückflusskühler unter Einleiten von trocknem Salzsäuregas im Wasserbade. Nach

1) Annal. 210, 269.

zwei Stunden wird der ausgeschiedene flockige Körper abfiltriert, auf dem Filter mit Toluol, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und auf einem Tonteller abgepresst. Das salzsaure Salz nimmt man dann in Wasser und wenig Salzsäure auf, filtriert und fällt aus der Lösung das Amin durch Neutralisieren mittels Ammoniak aus. Das Monomethylamidobenzophenon kristallisiert aus Alkohol in weissen Nadeln und schmilzt bei 112°. Es ist löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. Aus saurer Lösung wird es durch Alkalien wieder ausgefällt.

Zu dem gleichen Amin gelangt man, wenn man das Nitrosomethylamidobenzophenon direkt mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Unter lebhafter Entwicklung von braunen Stickoxyden tritt Lösung ein, aus der mittels Ammoniak das Methylamidobenzophenon ausgefällt werden kann.

I. 0,1363 gr gaben mit CuO verbrannt bei 20° und 771 mm Druck 8,2 ccm Stickstoff.

II. 0,1122 gr gaben mit CuO verbrannt 0,3262 gr CO_2 und 0,063 gr H_2O.

Gef.	Ber.
N	N
6,97%	6,63%
C	C
79,21%	79,62%
H	H
6,24%	6,16%.

0,5 gr Monomethylamidobenzophenon werden in 10 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natriumnitritlösung behandelt. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Weingeist umkristallisiert. Sm. P. 116°. Es entsteht bei der Nitrosierung also wieder Nitrosomethylamidobenzophenon.

Es gelang nicht, das Phenylhydrazon und das Oxim des Monomethylamidobenzophenons sowie des Dimethylamidobenzophenons darzustellen.

Dinglinger[1]) erhielt durch Zusammenschmelzen von p-Benzoylanilin mit der fünffachen Menge Chlorzink über freiem Feuer Benzanilid. Ich führte den Versuch mit Monomethylamidobenzophenon aus und erhitzte diesen Körper mit Chlorzink im Glycerinbad auf 170°; aus der Schmelze konnte nur unverändertes Monomethylamidobenzophenon isoliert werden.

Acetylmethylamidobenzophenon.

$$C_6H_5CO \cdot C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\ C_2H_3O.\end{matrix}$$

2 gr Methylamidobenzophenon werden mit 4 gr Essigsäureanhydrid 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das Produkt macht man darauf mit Kalilauge stark alkalisch, verdünnt mit Wasser und filtriert den entstandenen Niederschlag ab. Die Acetylverbindung kristallisiert aus Alkohol in grossen, weissen Blättchen und schmilzt bei 102°—103°; sie ist sehr leicht in Alkohol löslich.

Benzoylmethylamidobenzophenon.

$$C_6H_5CO \cdot C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\ C_7H_5O.\end{matrix}$$

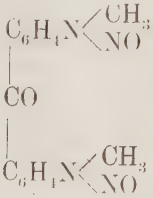
Man erhitzt 2 gr Methylamidobenzophenon mit 2 gr Benzoylchlorid 1 Stunde auf dem Wasserbade. Das Reaktionsprodukt wird darauf mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge behandelt. Es scheidet sich ein öliger Körper ab, der nach zweitägigem Stehen unter kaltem Wasser erstarrte. Der Benzoylkörper wird abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Weisse, glänzende Prismen; Sm. P. 105°.

0,1502 gr gaben mit CuO verbrannt bei 19° und 754 mm Druck 6,1 ccm Stickstoff.

Gef.	Ber.
N	N
4,61 %	4,44 %.

1) Annal. 311, 153.

Dinitrosodimethyldiamidobenzophenon.



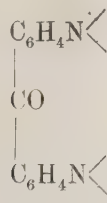
10 gr Tetramethyldiamidobenzophenon werden in 150 ccm konzentrierter Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von 12 gr Natriumnitrit in 20 ccm Wasser tropfenweise nitrosiert. Nach 2 Stunden filtriert man den Niederschlag ab und wäscht auf dem Filter wiederholt mit Sodalösung und schliesslich mit Wasser. Dieser Niederschlag besteht aus einem Gemisch von Mono- und Dinitrosamin. Zur Trennung kocht man die beiden Nitrosokörper mit Eisessig auf und lässt erkalten. Dabei bleibt der Mononitrosokörper in Lösung, während das Dinitrosamin kristallinisch ausfällt. Es wird abfiltriert und aus viel Eisessig umkristallisiert. Das Dinitrosodimethyldiamidobenzophenon gibt die Liebermannsche Reaktion. Es kristallisiert in farblosen Blättchen, schmilzt bei 227° und ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, etwas leichter in Eisessig.

0,1074 gr gaben mit CuO verbrannt bei 14° und 757 mm Druck 17,5 ccm Stickstoff.

Gef.	Ber.
N	N
19,00%	18,79%.

Es wurde auch versucht, Tetramethyldiamidobenzophenon in Eisessiglösung zu nitrosieren. Dabei entstanden aber nur geringe Mengen von Mononitrosotrimethyldiamidobenzophenon, während der Keton zum grössten Teil unangegriffen in Lösung blieb.

Dimethyldiamidobenzophenon.



In die Lösung von 2 gr Dinitrosamin in 20 ccm warmen Toluol leitet man bei 60°—70° trocknes Salzsäuregas ein. Dabei scheidet sich ein hellgelber Körper aus, den man nach zweistündigem Einleiten abfiltriert, auf dem Filter mit Toluol, dann mit Alkohol und Äther wäscht und schliesslich auf dem Tonteller abpresst. Aus der Lösung dieses salzsauren Salzes in Wasser und wenig warmer Salzsäure wird mit Ammoniak das freie Amin ausgefällt. Das Dimethyldiamidobenzophenon kristallisiert aus Weingeist in hellgelb gefärbten Stäbchen und schmilzt bei 132°—133°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in heissem Wasser, unlöslich in Petroläther. Die Verbindung ist nicht kristallinisch flüssig.

Die Reduktion des Dinitrosamins lässt sich auch direkt durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure ausführen, aber das so gewonnene Amin ist schwer in kristallinischem Zustande zu erhalten, da gleichzeitig ölige Nebenprodukte entstehen.

0,1223 gr gaben mit CuO verbrannt bei 22° und 762 mm Druck 12,7 ccm Stickstoff.

Gef.	Ber.
N	N
11,79%	11,66%.

Beim Nitrosieren des Dimethyldiamidobenzophenons entsteht wieder Dinitrosodimethyldiamidobenzophenon.

Diacetyldimethyldiamidobenzophenon.

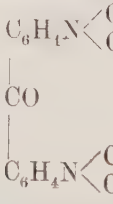
1 gr Dimethyldiamidobenzophenon wird mit 2 gr Essigsäureanhydrid 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Man versetzt das Produkt darauf mit viel Wasser und macht mit Kalilauge alkalisch. Beim Schütteln scheidet sich ein kristallinischer Körper aus, der nach dem Filtrieren aus einem Gemisch von 3 Teilen Benzol und 1 Teil Petroläther unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert wird.

Die Acetylverbindung kristallisiert in hellgelben Stäbchen: Sm. P. 172°—173°; sehr leicht löslich in Alkohol.

0,121 gr gaben mit CuO verbrannt bei 22° und 744 mm Druck 10,6 ccm Stickstoff.

Gef.	Ber.
N	N
9,71 %	9,59 %.

Dibenzoyldimethyldiamidobenzophenon.

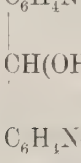


Man erwärmt 1 gr Dimethyldiamidobenzophenon mit 2 gr Benzoylchlorid 1 Stunde auf dem Wasserbade. Die Lösung wird darauf mit Wasser und Kalilauge versetzt. Beim Schütteln scheidet sich ein flockiger Körper aus, der abfiltriert und aus Weingeist umkristallisiert wird. Die Benzoylverbindung kristallisiert in weissen Prismen, sintert bei 199° und schmilzt bei 203°.

0,1293 gr gaben mit CuO verbrannt bei 23° und 746 mm Druck 7,5 ccm Stickstoff.

Gef.	Ber.
N	N
6,41 %	6,25 %.

Dimethyldiamidobenzhydrol.



Die Reduktion des Dimethyldiamidobenzophenons zu seinem Hydrol wird in der gleichen Weise ausgeführt, wie Michler und Dupertuis[1]) und Nathanson und Müller[2]) Tetramethyldiamidobenzophenon in sein entsprechendes Hydrol übergeführt haben.

Man erhitzt die Lösung von 1 gr Dimethyldiamidobenzophenon in 50 ccm Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler unter allmählichem Zusatz von 10 gr Natriumamalgam (3 % Na). Nach Verlauf einer Stunde ist die erst braungelbe Lösung fast farblos geworden. Es wird nun vom Quecksilber abgegossen und der Alkohol am absteigenden Kühler abdestilliert. Den öligen Rückstand löst man in verdünnter Salzsäure, filtriert ab und macht mit Sodalösung alkalisch. Es fällt ein öliger Körper aus, der nach einiger Zeit erstarrt. Aus Alkohol kristallisiert das Hydrol in weissen Nadeln, Sm. P. 91°. Es löst sich in Essigsäure mit intensiv blauer Farbe auf, ebenso in wenig Salzsäure, die Färbung verschwindet bei einem grossen Überschuss von Salzsäure. Wegen Substanzmangels konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden.

1) Ber. 9, 1900.
2) Ber. 22, 1879.

Nitrosierung von p-Dimethylamidobenzaldehyd.

Die Lösung von 1 gr p-Dimethylamidobenzaldehyd in 10 ccm verdünnter Salzsäure wird tropfenweise unter Kühlung mit Natriumnitritlösung versetzt. Nach einer Stunde hat sich ein gelber Körper ausgeschieden, der nach dem Filtrieren und Waschen keine Nitrosoreaktion gibt. Mehrmals aus heissem Wasser umkristallisiert, schmilzt er bei 100°—101°. Der entstandene Körper dürfte mit p-Nitrodimethylamidobenzaldehyd,[1]) Sm. P. 102°—103°, erhalten durch Nitrieren von p-Dimethylamidobenzaldehyd in schwefelsaurer Lösung, identisch sein.

Bei der Nitrosierung von p-Dimethylamidobenzaldehyd entstehen gleichzeitig ölige Nebenprodukte, so Nitrosomonomethylanilin, das man am Geruche erkennen kann.

Nitrosierung von Tetramethylbenzidin.

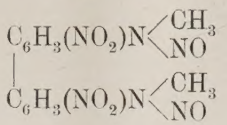
Tetramethylbenzidin wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natriumnitritlösung in der Kälte behandelt. Nach eintägigem Stehen hat sich ein Niederschlag ausgeschieden, der aus einem Gemisch von zwei Körpern besteht. Der eine, in Alkohol schwerer lösliche schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 188° und ist identisch mit dem von Michler und Pattinson[2]) auf dieselbe Weise erhaltenen Dinitrotetramethylbenzidin. Der zweite, in Alkohol leichter lösliche kristallisiert in braunroten Nadeln, Sm. P. 159°, und gibt die Liebermannsche Reaktion. Er ist auch darstellbar aus dem bei 188° schmelzenden Dinitrotetramethylbenzidin durch Nitrosieren in salzsaurer Lösung. Daraus folgt, dass der aus Tetramethylbenzidin entstandene Nitrosokörper entweder Nitrosodinitrotrimethylbenzidin

$$C_6H_3(NO_2)N\begin{matrix}CH_3\\NO\end{matrix}$$

$$C_6H_3(NO_2)N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

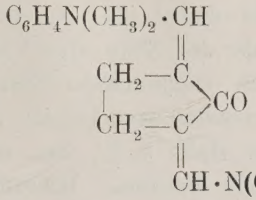
1) Akt.-Ges. f. Anilinf. D. R. P. 92010. Frdl. IV, 141.
2) Ber. 14, 2164.

oder Dinitrosodinitrodimethylbenzidin



ist. Da die Reaktion nicht in dem erwarteten Sinne verlief, wurde von einer Analyse des Nitrosokörpers abgesehen.

Bisdimethylamidobenzaladipinketon.



Die Lösung von 0,7 gr Dimethylamidobenzaldehyd und 6—7 Tropfen Adipinketon in 10 ccm verdünnten Weingeist versetzt man mit wenig Kalilauge. Die erst hellgelb gefärbte alkalische Lösung färbt sich bald rot und beginnt sich zu trüben. Nach eintägigem Stehen im zugekorkten Gefäss wird der kristallinische Niederschlag abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert. Die Benzalverbindung kristallisiert in ziegelroten Nadeln, sintert bei 282° und schmilzt bei 292° unter Zersetzung. Sie ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leichter in Eisessig. Die Verbindung ist nicht kristallinisch flüssig. Die entsprechende Benzalverbindung des Nitrodimethylamidobenzaldehyds zu erhalten, gelang nicht, da der abfiltrierte Niederschlag an der Luft ölig wurde.

Lebenslauf.

Am 22. Februar 1884 wurde ich, Georg Hentschel, zu Gleiwitz (Schlesien) als der Sohn des Kaufmanns Oskar Hentschel geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule zu Lauchhammer (Sachsen) besuchte ich von Ostern 1894 an das Stadt-Gymnasium Halle a. S., das ich Ostern 1903 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Hierauf studierte ich in Halle zunächst Medizin und vom Oktober 1903 an Chemie. Im Mai 1905 bestand ich das Verbandsexamen, am 21. November 1908 das Rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Doebner, Dorn, Erdmann, Grenacher, Klebs, Küster, Luedecke, Mez, Riehl, Taschenberg, Uphues, Vaihinger, Volhard, Vorländer.